

# 基于量子级联激光器的温室气体测量方法研究

魏 敏 刘建国 阚瑞峰 王 薇 姚 路 许振宇 袁 松 戴云海 贾良权

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

**摘要** 中红外为分子的基频吸收波段,可被用于痕量气体的高灵敏度检测。介绍了基于中红外室温连续量子级联激光器(CW-QCL)结合波长调制技术(WMS)的光谱检测方法,研究了消除气体间交叉干扰的方法,并进行了相关的验证实验。利用中心波长在  $1274\text{ cm}^{-1}$  波段附近的量子级联激光器搭建了一套开放光路温室气体探测实验系统,进行 101 m 开放式测量实验,实现了对大气中  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  的同步在线测量,检测限分别为  $3.87 \times 10^{-9}$  和  $1.28 \times 10^{-9}$ ,验证了实验系统和实验方法的可行性,为实现区域高灵敏温室气体监测奠定了基础。

**关键词** 光谱学;红外吸收光谱;量子级联激光器;温室气体监测;波长调制;开放光路

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.1230003

## Study on Detection of Greenhouse Gases Based on Quantum Cascade Laser

Wei Min Liu Jianguo Kan Ruifeng Wang Wei Yao Lu Xu Zhenyu  
Yuan Song Dai Yunhai Jia Liangquan

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

**Abstract** The mid-infrared spectrum region, which corresponds to the fundamental absorption of molecules, can be applied to high-sensitivity trace gas measurement. A method using a mid-infrared continuous-wave quantum cascade laser (CW-QCL) operated in room temperature with wavelength modulation spectroscopy (WMS) is demonstrated. A method of eliminating influence of cross interference between different gases is studied and related verification experiment is performed. An open path greenhouse gas detection system using a quantum cascade laser with central wavelength around  $1274\text{ cm}^{-1}$  is constructed and utilized to monitor  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in atmosphere simultaneously with a 101 m open optical path measurement test, which achieves detection limits of  $3.87 \times 10^{-9}$  and  $1.28 \times 10^{-9}$  respectively. The feasibility of the experiment system and the method is verified, which lays a foundation for high-sensitivity detection of greenhouse gases in regional environment.

**Key words** spectroscopy; infrared absorption spectroscopy; quantum cascade lasers; monitoring of greenhouse gas; wavelength modulation; open path

**OCIS codes** 300.6340; 140.5965; 280.1120; 120.0280

## 1 引 言

$\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  是大气中两种主要的温室气体,对温室效应有着重要贡献<sup>[1]</sup>。虽然大气中  $\text{CH}_4$  和

$\text{N}_2\text{O}$  浓度远小于  $\text{CO}_2$ ,但增温潜势分别是  $\text{CO}_2$  的 25 倍和 310 倍,并且大气中这两种气体体积分数在不断增加, $\text{CH}_4$  从 300 年前的  $700 \times 10^{-9}$  增加到现

收稿日期: 2014-06-03; 收到修改稿日期: 2014-07-02

基金项目: 国家 973 计划(2013CB632803)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA05040102)

作者简介: 魏 敏(1989—),女,博士研究生,主要从事量子级联激光吸收光谱法检测大气痕量气体方面的研究。

E-mail: mwei@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘建国(1968—),男,研究员,博士生导师,主要从事环境污染光学检测新技术、目标散射特性和遥感检测技术等方面的研究。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

在的约为  $1.8 \times 10^{-6}$ , 同样  $N_2O$  体积分数也增长到约  $320 \times 10^{-9}$ <sup>[2]</sup>, 另外  $N_2O$  参与大气中光化学反应, 破坏臭氧层<sup>[3]</sup>。所以, 同时检测大气中  $CH_4$  和  $N_2O$  的含量是很必要的, 并且需要监测其浓度变化量。但是, 大气中温室气体体积分数的年变化量都非常小,  $CH_4$  年变化量约为  $14 \times 10^{-9}$ ,  $N_2O$  年变化量约为  $0.8 \times 10^{-9}$ <sup>[4]</sup>。因此, 需要高灵敏度的气体检测方法来实现对大气中温室气体的检测。

可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 技术是利用激光器波长扫描通过被测气体吸收线, 具有高灵敏度、高选择性和快速测量等特点<sup>[5-8]</sup>。中红外波段覆盖了大量痕量气体的基频吸收, 量子级联激光器 (QCL) 是近年来发展的理想的中红外光源之一, 具有宽调谐范围、高输出功率、可室温工作等特点<sup>[9-10]</sup>, 且与 TDLAS 技术相结合更适合于痕量气体的检测<sup>[11-12]</sup>。波长调制技术 (WMS) 常用于痕量气体检测中, 通过提高检测频率来大大减小低频噪声 ( $1/f$  噪声), 提高检测灵敏度<sup>[13]</sup>。连续量子级联激光器 (CW-QCL) 结合 TDLAS 及 WMS 技术可进一步实现更低的检测限<sup>[14]</sup>。目前, 国内基于 QCL 的气体检测的研究才刚刚开始, 且大多是基于脉冲模式的直接吸收光谱检测方法, 利用 CW-QCL 结合 TDLAS、WMS、开放光路技术的高灵敏度痕量气体检测的研究在国内鲜有报道。

本文采用 HHL 封装的在  $1274 \text{ cm}^{-1}$  附近波段工作的 CW-QCL, 与 TDLAS 技术和 WMS 技术相结合, 在实验室搭建了测量平台, 进行了消除气体交叉干扰方法的验证实验。并利用 CW-QCL、离轴抛物面镜、角反射镜、碲镉汞探测器 (MCT) 以及数据采集处理装置搭建了开放光路温室气体测量系统, 实现了对大气中  $CH_4$  和  $N_2O$  的同步在线高灵敏检测。

## 2 实验方法

### 2.1 实验原理

根据 Lambert-Beer 定律, 强度为  $I_0$ 、频率为  $\nu$  的单色激光, 通过长度为  $l$  的吸收介质, 输出光强  $I$  的函数可表示为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)cl], \quad (1)$$

式中  $\alpha(\nu)$  为吸收系数,  $c$  为吸收介质的浓度。

当激光的中心频率  $\nu_0$  受到频率为  $\omega$  的正弦波调制时, 其瞬时频率可以表示为

$$\nu(t) = \nu_0 + \delta\nu \cos \omega t, \quad (2)$$

式中  $\delta\nu$  为调制幅度, 其典型值与吸收线宽一个量级。

对于谐波探测, 通常气体吸收比较弱, 一般满足  $\alpha(\nu)l \leq 0.05$ , 光通过吸收介质后的强度可用  $I(\nu, t)$  的余弦傅里叶级数来表示, 假定  $I(\nu) \approx I(\nu_0) \approx I_0$ , 并对  $\alpha(\nu)$  进行泰勒级数展开, 得到<sup>[15-16]</sup>

$$A_n(\nu_0) = \frac{2^{1-n} I_0 c l}{n!} \delta\nu^n \left. \frac{d^n \alpha}{d\nu^n} \right|_{\nu=\nu_0}, \quad (3)$$

式中  $A_n$  为  $n$  次谐波分量。由 (4) 式可见,  $n$  次谐波分量幅值正比于  $\alpha(\nu)$  的  $n$  次导数、原始光强  $I_0$ 、光程  $l$  及吸收气体的浓度  $c$ 。

通常选择二次谐波分量  $I_{2f}$  作为检测信号, 且有

$$I_{2f} \propto I_0 c l. \quad (4)$$

经锁相放大器测得痕量气体吸收的二次谐波信号 ( $2f$ ), 与浓度已知的标准气体的  $2f$  信号进行最小二乘拟合可得到待测气体的浓度。

### 2.2 光谱特征分析

用吸收光谱的方法进行气体测量时, 需要选择合适的气体吸收线。一般考虑两个因素: 1) 吸收较强且谱线轮廓较好; 2) 尽量避免其他气体的交叉干扰。在  $1274 \text{ cm}^{-1}$  附近波段  $CH_4$  和  $N_2O$  均具有较强的吸收特征, 但易受到  $H_2O$  吸收谱线的干扰。考虑到大气测量的实际吸收情况, 对  $1274 \sim 1275.3 \text{ cm}^{-1}$  波段  $CH_4$ 、 $N_2O$  和  $H_2O$  的吸收进行了模拟, 如图 1 所示。模拟为单位长度 ( $1 \text{ cm}$ ) 的吸收系数,  $H_2O$  体积分数设定为  $1\%$ ,  $CH_4$  为  $2 \times 10^{-6}$ ,  $N_2O$  为  $320 \times 10^{-9}$ 。由图 1 可以看出, 水汽产生一定的干扰, 但干扰部分比较平坦, 即相应的  $2f$  成分很小。进一步模拟相应的二次谐波信号, 结果如图 2 所示, 从图 2 可以看出  $H_2O$  的干扰几乎为 0。而  $N_2O$  和  $CH_4$  也存在一定的交叉干扰, 对  $2f$  信号采用多元线性拟合的方法可以消除交叉干扰对测量结果的影响。因此, 对  $N_2O$  的测量可以选择  $1274.62 \text{ cm}^{-1}$  的吸收线, 对

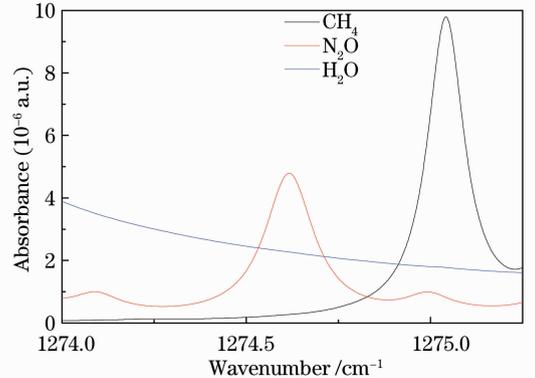


图 1  $H_2O$ 、 $CH_4$  和  $N_2O$  在  $1274 \text{ cm}^{-1}$  波段附近的模拟吸收光谱

Fig. 1 Simulated absorption spectra of  $H_2O$ ,  $CH_4$  and  $N_2O$  near  $1274 \text{ cm}^{-1}$

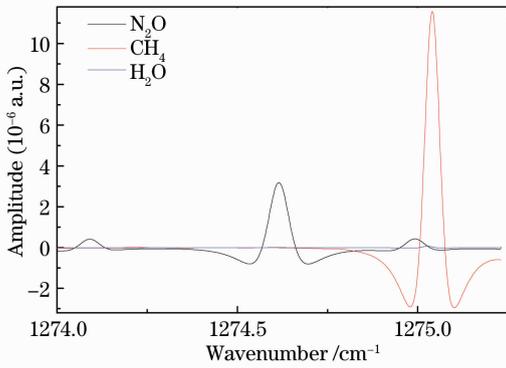


图2 H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 在 1274 cm<sup>-1</sup> 波段附近的模拟二次谐波信号

Fig. 2 Simulated second harmonic signals of H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O near 1274cm<sup>-1</sup>

CH<sub>4</sub> 可选 1275.04 cm<sup>-1</sup> 的谱线进行测量。

### 3 实验装置

图3是实验装置原理图,测量系统采用中心波长在1274 cm<sup>-1</sup> 波段附近的连续量子级联激光器,

调节电流及温度控制器使其工作。由信号发生器产生的低频锯齿信号和高频正弦波经加法器叠加后接入激光器的电流控制器,实验中锯齿扫描频率为 500 Hz, 400 mV, 正弦频率为 29 kHz, 210 mV。调制后的激光经过两个反射镜到达 CaF<sub>2</sub> 分束透镜,反射光通过 10 cm 的气体参考池到达探测器 MCT1,主要用于浓度的标定,透射光穿过离轴抛物面镜的中心小孔由远处的角反射镜反射回来,再由离轴抛物面镜接收聚焦到探测器 MCT2。由于中红外激光对人眼不可见,需用经过准直的可见光作为指示光,辅助调节光路,即使指示光反射光路与 QCL 透射光路重合,便于实现长光程的调节。

用双通道 14 位 20 MS/s 的采集卡对两个探测器的输出信号进行采集,信号平均后用基于 Labview 的单通道数字锁相放大器解调二次谐波信号。对参考池充气,分别得到 CH<sub>4</sub> 标准气体和 N<sub>2</sub>O 标准气体的 2f 信号,进行背景扣除和光强归一化处理。利用测量的标准谱对光强归一化的开放光路 2f 信号进行多元线性拟合,消除光程的影响,得到 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 的浓度值,实现在线测量。

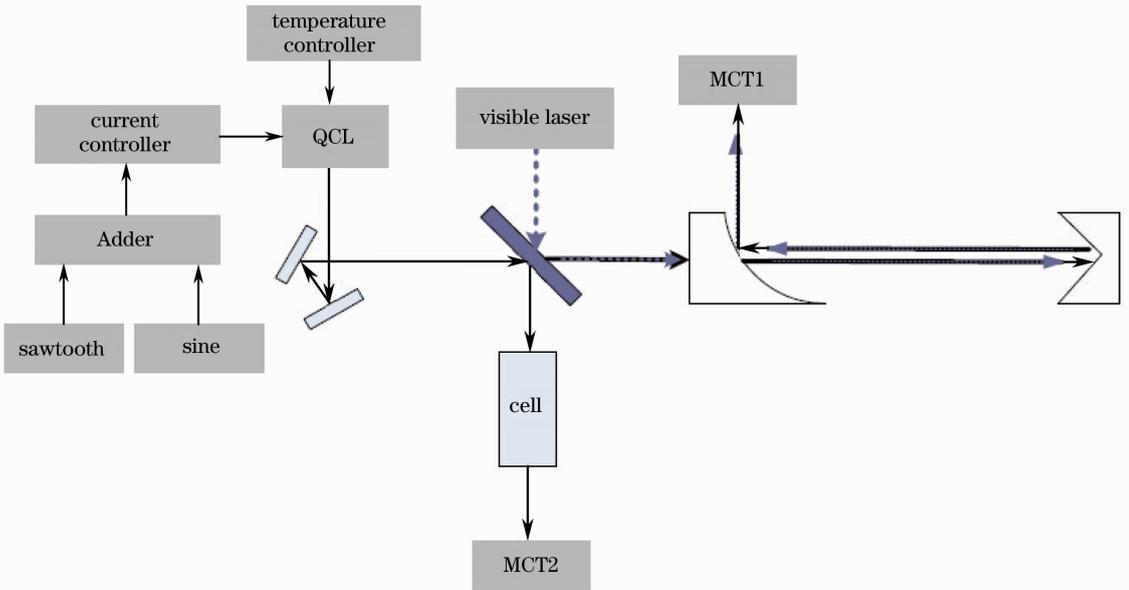


图3 实验装置原理图

Fig. 3 Schematic of the experimental apparatus

## 4 实验结果与分析

### 4.1 消除交叉干扰验证实验

由图1和图2可以看出 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 之间存在一定的交叉干扰,要同时对开放大气中 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 进行测量,需要研究消除交叉干扰影响的反演方法。由于 H<sub>2</sub>O 干扰部分的 2f 成分几乎为 0,因此

待测光路的 2f 信号  $I_{2fd}$  可以看作 CH<sub>4</sub> 的 2f 信号  $I_{2fd\_CH_4}$  和 N<sub>2</sub>O 的 2f 信号  $I_{2fd\_N_2O}$  的叠加,即

$$I_{2fd} = I_{2fd\_CH_4} + I_{2fd\_N_2O}, \quad (5)$$

进一步可得

$$I_{2fd} = k_1 \cdot I_{2fr\_CH_4} + k_2 \cdot I_{2fr\_N_2O}, \quad (6)$$

式中  $I_{2fr\_CH_4}$ ,  $I_{2fr\_N_2O}$  均为参考信号,分别是已知浓度

的  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的  $2f$  信号。可以看出,待测光路的  $2f$  信号是已知浓度  $\text{CH}_4$  和已知浓度  $\text{N}_2\text{O}$  的  $2f$  信号的线性叠加, $k_1$ 、 $k_2$  分别是相应的叠加系数。

结合(4)式可以求出  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度为

$$C_{d\text{CH}_4} = C_{r\text{CH}_4} \cdot \frac{I_{2fd}/I_{0d}}{I_{2fr,\text{CH}_4}/I_{0r,\text{CH}_4}} \cdot \frac{l_r}{L_d},$$

$$C_{d\text{N}_2\text{O}} = C_{r\text{N}_2\text{O}} \cdot \frac{I_{2fd}/I_{0d}}{I_{2fr,\text{N}_2\text{O}}/I_{0r,\text{N}_2\text{O}}} \cdot \frac{l_r}{L_d}, \quad (7)$$

式中  $C_{d\text{CH}_4}$ 、 $C_{d\text{N}_2\text{O}}$ 、 $C_{r\text{CH}_4}$ 、 $C_{r\text{N}_2\text{O}}$  分别是待测环境的  $\text{CH}_4$  浓度、 $\text{N}_2\text{O}$  浓度、参考光路  $\text{CH}_4$  的浓度和参考光路  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度, $I_{2fd}$ 、 $I_{2fr,\text{CH}_4}$  ( $I_{2fr,\text{N}_2\text{O}}$ )、 $I_{0d}$ 、 $I_{0r,\text{CH}_4}$  ( $I_{0r,\text{N}_2\text{O}}$ ) 分别是待测光路的  $2f$  信号、充入  $\text{CH}_4$  ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 时参考光路的  $2f$  信号、待测光路的初始光强、充入  $\text{CH}_4$  ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 时参考光路的初始光强, $l_r$ 、 $L_d$  分别是参考光路和待测光路对应的光程。

采用多元线性拟合的方法消除  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  交叉干扰,为了验证其可行性,进行了如下实验:用  $1274\text{ cm}^{-1}$  附近波段的 QCL 激光器、18 cm 参考池、MCT 探测器及配气系统搭建实验平台,出射激光通过参考池后到达探测器转为电信号,由采集卡采集在上位机上实现数字锁相处理。在相同的实验条件下分别向参考池充入不同浓度的  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  混合气及已知浓度的标准  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  气体,得到每一种气体对应的  $2f$  信号,然后对信号进行多元线性拟合处理,计算出混合气中  $\text{CH}_4$  或  $\text{N}_2\text{O}$  浓度值,并与实际浓度值进行比较。验证实验中光束只有一路,且光强稳定不变,可忽略(7)式中的初始光强,实验过程中温度为  $8\text{ }^\circ\text{C}$ 。

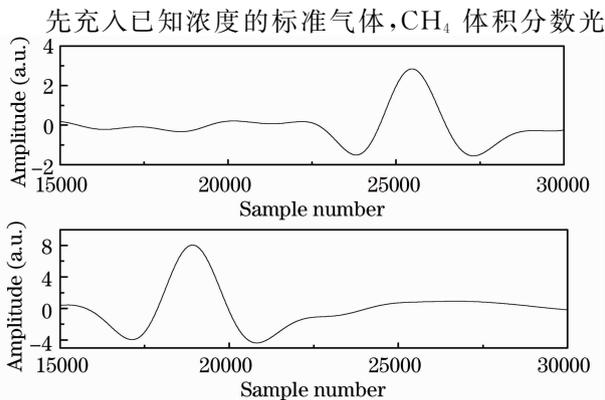


图4 标准气体的  $2f$  信号。(a) 体积分数光程积为  $54 \times 10^{-6}\text{ m}$  的  $\text{N}_2\text{O}$  气体;(b) 体积分数光程积为  $450 \times 10^{-6}\text{ m}$  的  $\text{CH}_4$  气体

Fig. 4  $2f$  signals of calibrating gas. (a)  $\text{N}_2\text{O}$  with volume fraction multiplied by optical length of  $54 \times 10^{-6}\text{ m}$ ; (b)  $\text{CH}_4$  with volume fraction multiplied by optical length of  $450 \times 10^{-6}\text{ m}$

程积为  $450 \times 10^{-6}\text{ m}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  体积分数光程积为  $54 \times 10^{-6}\text{ m}$ ,多次采集并进行平均处理,背景扣除后得到  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  的标准  $2f$  信号,如图4所示。

然后充入混合气,按混合气成分可以把实验分为A、B两组,A组为相同浓度  $\text{CH}_4$  和不同浓度  $\text{N}_2\text{O}$  组成的5种混合气,B组是相同浓度  $\text{N}_2\text{O}$  和不同浓度  $\text{CH}_4$  组成的5种混合气,具体组合成分如表1、2所示。

表1 A组混合气

Table 1 Mixture gases of group A

Serial number	Gas composition / ( $10^{-6}\text{ m}$ )	
	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2\text{O}$
1	360	18
2	360	36
3	360	54
4	360	72
5	360	90

表2 B组混合气

Table 2 Mixture gases of group B

Serial number	Gas composition / ( $10^{-6}\text{ m}$ )	
	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2\text{O}$
1	162	54
2	252	54
3	450	54
4	540	54
5	720	54

扣除背景分别得到A、B组每种混合气的  $2f$  信号,如图5所示。图5(a)中1~5曲线分别对应表1中5种混合气体,图5(b)中1~5曲线分别对应表2中5种混合气体。

从图5可以看出,A组混合气中  $\text{CH}_4$  的  $2f$  部分基本不变,B组混合气中  $\text{N}_2\text{O}$  的  $2f$  部分基本不变,这与表1、2的混合气体情况相符。用图4的两个  $2f$  信号对A、B两组混合气进行分别进行多元线性拟合,拟合结果如图6、7所示。图6(a)~(e)分别对应表1中的1~5种气体,图7(a)~(e)分别对应表2中的1~5种气体。

图6和图7表明,对A和B组的多元线性拟合效果很好,拟合系数均大于0.99。通过拟合可以计算出A、B两组混合气中  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度,图8为计算出的A组混合气体中  $\text{CH}_4$  的浓度值和和B组混合气体中  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度值。

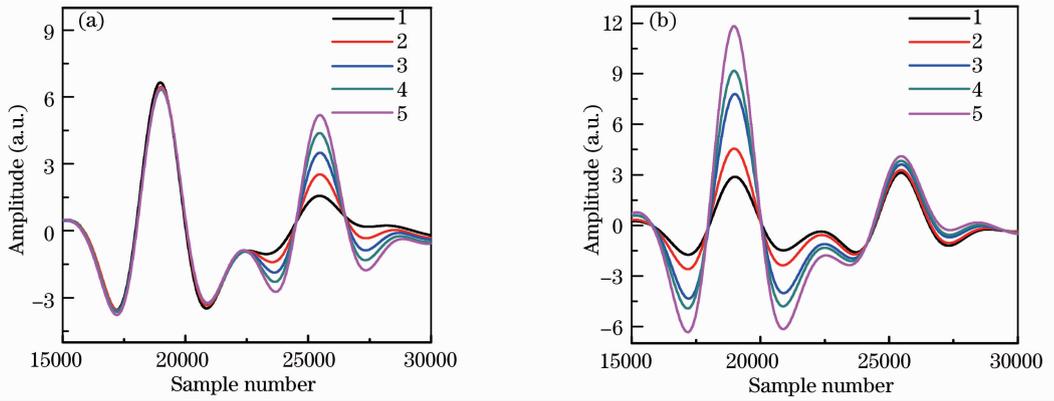


图 5 A、B 组混合气体的  $2f$  信号。(a) A 组 5 种混合气体的  $2f$  信号；(b) B 组 5 种混合的  $2f$  信号

Fig. 5  $2f$  signals of group A and group B. (a)  $2f$  signals of five mixture gases in group A; (b)  $2f$  signals of five mixture gases in group B

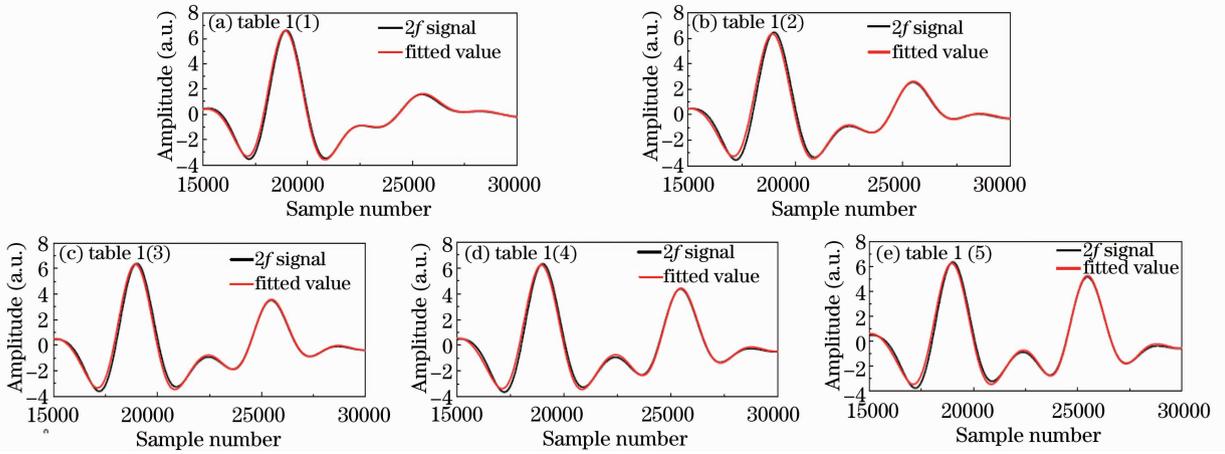


图 6 A 组拟合结果

Fig. 6 Fitting results of group A

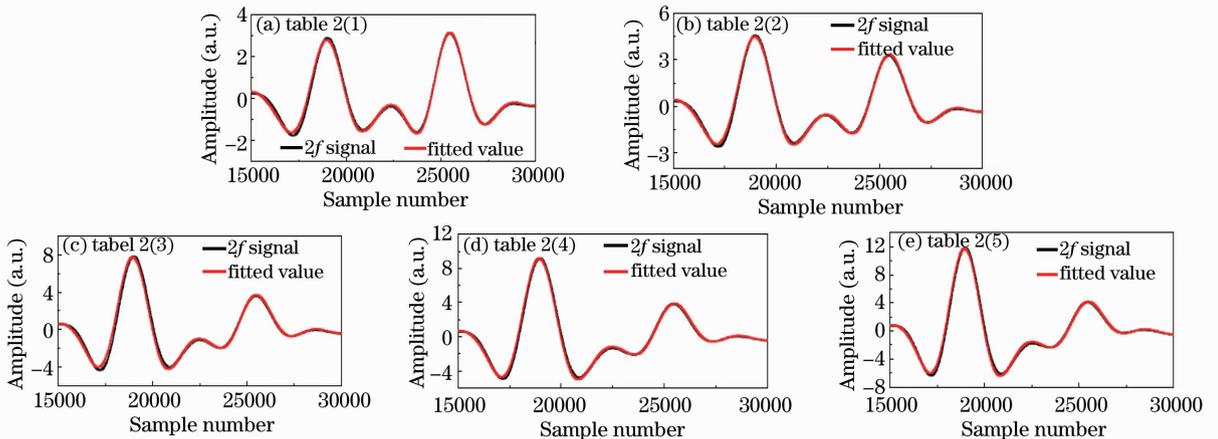


图 7 B 组拟合结果

Fig. 7 Fitting results of group B

将图 8 中的计算结果和真实值比较,得到 A 组中  $\text{CH}_4$  的测量误差分别为 3.90%、1.33%、2.41%、2.35%、4.38%;B 组中 1~5 种混合气体中  $\text{N}_2\text{O}$  的测量误差分别为 0.48%、0.39%、1.52%、

3.17%、4.22%。可以看出  $\text{CH}_4$  测量结果受  $\text{N}_2\text{O}$  浓度变化的影响很小,同样地, $\text{N}_2\text{O}$  测量结果受  $\text{CH}_4$  浓度变化影响也很小,这证明了用多元线性拟合的方法来消除  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  的交叉干扰对测量结果

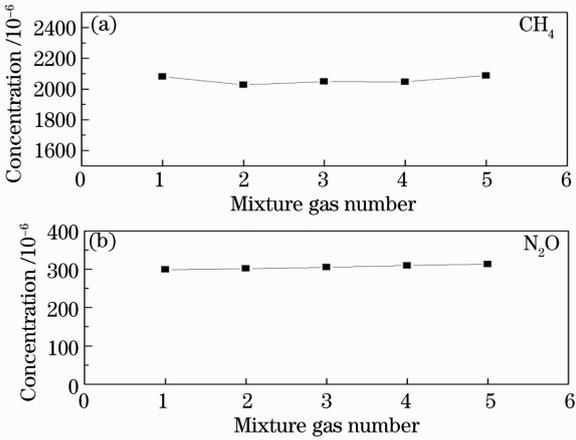


图 8 多元线性拟合计算的体积分数值。(a) A 组中 5 种混合气体的 CH<sub>4</sub> 体积分数; (b) B 组中 5 种混合气体的 N<sub>2</sub>O 体积分数

Fig. 8 Volume fraction retrieved from multivariate linear fitting. (a) Volume fraction of CH<sub>4</sub> for the 5 mixture gases in group A; (b) volume fraction of N<sub>2</sub>O for the 5 mixture gases in group B

影响的可行性。

#### 4.2 环境大气中 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的测量

在实验室走廊内对环境大气进行测量, 开放光程为 101 m, 实验过程中温度为 11 °C。激光器工作稳定后, 在参考池内充入标准气体, 扣除背景并进行归一化处理, 分别得到 CH<sub>4</sub> ( $400 \times 10^{-6}$  m) 和 N<sub>2</sub>O ( $30 \times 10^{-6}$  m) 光强归一化的标准 2f 信号如图 9 所示。

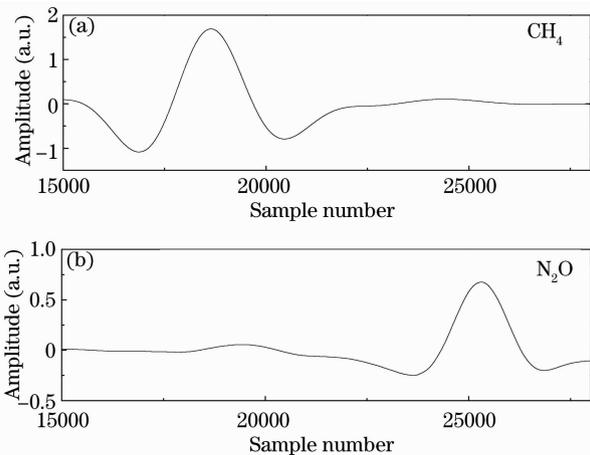


图 9 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的光强归一化的 2f 信号。(a) 体积分数光程积为  $400 \times 10^{-6}$  m 的 CH<sub>4</sub>; (b) 体积分数光程积为  $30 \times 10^{-6}$  m N<sub>2</sub>O

Fig. 9 2f signals of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O normalized by optical intensity. (a) CH<sub>4</sub> with volume fraction multiplied by optical length of  $400 \times 10^{-6}$  m; (b) N<sub>2</sub>O with volume fraction multiplied by optical length of  $30 \times 10^{-6}$  m

对开放光路的 2f 信号进行实时采集并进行光强归一化处理, 利用图 9 的标准 2f 信号, 对开放光路 2f 信号进行拟合处理, 拟合结果如图 10 所示。

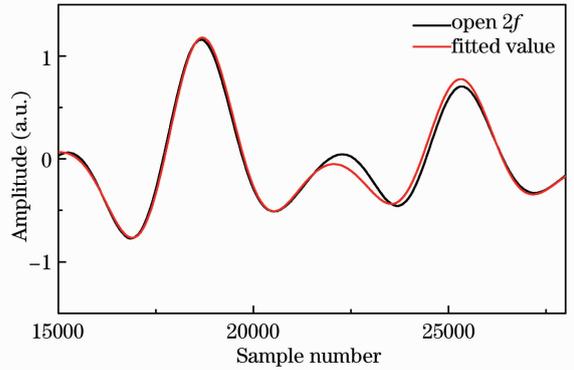


图 10 开放光路对应的 2f 信号拟合结果

Fig. 10 Fitting result of 2f signal for the open path

图 11 为 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的在线测量的浓度数据序列, 是在 2014 年 3 月 21 日晚上进行的测量实验。

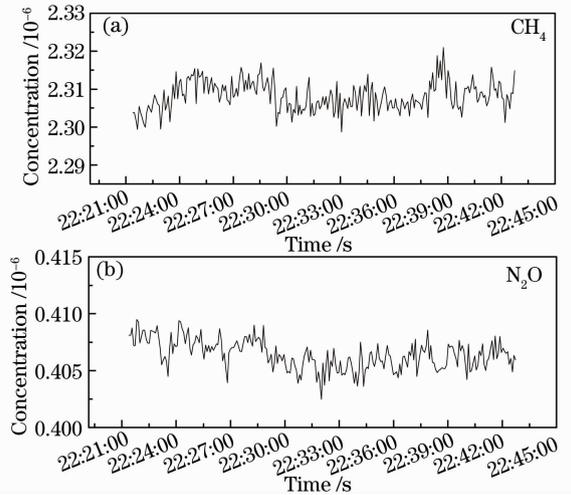


图 11 实时浓度测量结果。(a) CH<sub>4</sub>; (b) N<sub>2</sub>O

Fig. 11 Real-time concentration test results. (a) CH<sub>4</sub>; (b) N<sub>2</sub>O

由图 11 可以看出, 大气中 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 浓度测量结果稳定性很好, 但与其他测量相比<sup>[17-18]</sup>, 测量值稍微偏高, 分析有两个原因: 1) 白天大气对流输送强, 近地层大气中 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 浓度较弱, 到了晚上, 大气对流输送减弱, 使得在近地层大气中 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 浓度增加; 2) 在实验过程中有高浓度的标准气体的充放, 而走廊内空气流动不是很好, 局部范围内 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 浓度会增加。对测量结果进行标准差分析, 并取测量结果的一倍标准差作为测量装置的检测限, 对于 CH<sub>4</sub> 其检测限为  $3.87 \times 10^{-9}$ , 而 N<sub>2</sub>O 的检测限可达  $1.28 \times 10^{-9}$ 。

## 5 结 论

采用多元线性拟合方法对  $1274\text{ cm}^{-1}$  附近  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  交叉干扰影响进行消除,用已知的不同浓度的  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  混合气体实验验证了该反演方法的可行性,并用 CW-QCL 结合 WMS 的方法实现了对环境大气中  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的同时在线测量,达到了  $10^{-9}$  量级的检测限,满足大气温室气体检测的需求。为复杂下垫面生态环境温室气体检测所需的长光程高灵敏检测技术奠定了基础。

## 参 考 文 献

- 1 A Gossel, V Zeninari, B Parvitte, *et al.*. Optimization of a compact photoacoustic quantum cascade laser spectrometer for atmospheric flux measurements; application to the detection of methane and nitrous oxide [J]. *Appl Phys B*, 2007, 88(3): 483–492.
- 2 D D Nelson, B McManus, S Urbanski, *et al.*. High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60(14): 3325–3335.
- 3 A R Ravishankara, J S Daniel, R W Portmann. Nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century [J]. *Science*, 2009, 326(5949): 123–125.
- 4 Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2007—the Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- 5 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1927–1930  
 阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1927–1930.
- 6 Chen Jiuying, Liu Jianguo, He Yabo, *et al.*. Scanning frequency optimization of laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 33(2): 0230003.  
 陈玖英, 刘建国, 何亚柏, 等. 激光吸收光谱技术中扫描频率的选择[J]. *光学学报*, 2012, 33(2): 0230003
- 7 Yuan Song, Kan Ruifeng, He Yabo, *et al.*. Laser temperature compensation used in tunable diode-laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(5): 0515002.

- 袁 松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱中激光器温度补偿[J]. *中国激光*, 2013, 40(5): 0515002.
- 8 Fan Fengying, Song Zengyun. Measurement of  $\text{CO}_2$  concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy near  $2\ \mu\text{m}$  [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(2): 0215002.  
 范凤英, 宋增云.  $2\ \mu\text{m}$  附近二极管激光吸收光谱  $\text{CO}_2$  浓度测量研究 [J]. *中国激光*, 2012, 39(2): 0215002.
- 9 Tang Yuanyuan, Liu Wenqing, He Yabo, *et al.*. Experimental study on spectral characteristics of room temperature operated pulsed quantum cascade laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(24): 244206.  
 汤媛媛, 刘文清, 何亚柏, 等. 室温脉冲 QCL 光谱特性实验研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(24): 244206.
- 10 Cui Xiaojuan, Dong Fengzhong, Chen Weidong, *et al.*. Nitrous acid measurement based on room-temperature continuous wave quantum cascade laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(4): 0430002.  
 崔小娟, 董凤忠, 陈卫东, 等. 基于室温连续量子级联激光器的 HONO 气体检测[J]. *光学学报*, 2013, 33(4): 0430002.
- 11 C Gmachl, F Capasso, D L Sivco, *et al.*. Recent progress in quantum cascade lasers and applications [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2001, 64(11): 1533.
- 12 A Kosterev, G Wysocki, Y Bakhrkin, *et al.*. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis [J]. *Appl Phys B*, 2008, 90(2): 165–176.
- 13 S Schilt, L Thevenaz, P Robert. Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation [J]. *Appl Opt*, 2003, 42(33): 6728–6738.
- 14 A Khan, K Sun, D J Miller, *et al.*. Simultaneous detection of atmospheric nitrous oxide and carbon monoxide using a quantum cascade laser [C]. SPIE, 2011, 8029: 80291H.
- 15 J Reid, D Labrie. Second-harmonic detection with tunable diode lasers—comparison of experiment and theory [J]. *Appl Phys B*, 1981, 26(3): 203–210.
- 16 P Werle. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors [J]. *Spectrochim Acta (A)*, 1998, 54(2): 197–236.
- 17 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Tunable diode laser absorption spectrometer monitors the ambient methane with high sensitivity [J]. *Chinese J Lasers*, 2005, 32(9): 1217–1220.  
 阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法监测环境空气中甲烷的浓度变化 [J]. *中国激光*, 2005, 32(9): 1217–1220.
- 18 Y Y Tang, W Q Liu, R F Kan, *et al.*. Quantum cascade laser-based spectrometer for high sensitive measurements of trace gases in air [J]. *Chin Opt Lett*, 2012, 10(4): 041404.

栏目编辑: 史 敏